

539448

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
29 juillet 2004 (29.07.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2004/063411 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
**C22C 38/08, C21D 8/02**

(74) Mandataire : PLAISANT, Sophie; Usinor DIR PI, Immeuble "La Pacific", TSA 10001, F-92070 La Défense Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
**PCT/FR2003/003785**

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BR, BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, DM, DZ, EC, GD, GE, GH, GM, HR, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, RU, SC, SD, SG, SL, SY, TJ, TM, TN, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :  
18 décembre 2003 (18.12.2003)

(25) Langue de dépôt : **français**

(26) Langue de publication : **français**

(30) Données relatives à la priorité :  
02/16266 20 décembre 2002 (20.12.2002) FR

(84) États désignés (regional) : brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : IMPHY ALLOYS [FR/FR]; Immeuble "La Pacific", La Défense 7, 11/13, cours Valmy, F-92800 Puteaux (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(72) Inventeurs; et  
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GABEN, Fabien [FR/FR]; 20, avenue des Sports, F-58600 Fourchambault (FR). WITZKE, Sylvain [FR/FR]; 6, rue de la Verte Vallée, F-58160 Sauvigny les Bois (FR). DANY-TOLA, Olena [FR/FR]; 3, allée des Neubrandenbourg, F-58000 Nevers (FR).

(54) Title: IRON-NICKEL ALLOY WITH LOW COEFFICIENT OF THERMAL EXPANSION FOR MAKING SHADE MASKS

(54) Titre : ALLIAGE FER-NICKEL A TRES FAIBLE COEFFICIENT DE DILATATION THERMIQUE POUR LA FABRICATION DE MASQUES D'OMBRE

(57) Abstract: The invention concerns an alloy whereof the chemical composition comprises, by weight: 35 % =Ni = 37 %, 0.001 % =C = 0.05, % Mn = 0.10 %, Si = 0.15 %, Co = 0.5 %, S < 0.002 %, P < 0.006 %, B = 0.0005 %, Al+Mo+Cu+Cr = 0.15 % 0.015 % = 2(V+Ti)+Nb + Zr + Ta + Hf = 0.2 %, 0.0025 % = N+O = 0.015 % optionally calcium and/or magnesium with total content ranging between 0.0001 and 0.005 %, the rest consisting of iron and unavoidable impurities resulting from preparation, and a method for making a strip of said alloy.

(57) Abrégé : L'invention concerne un alliage dont la composition chimique comprend, en poids : 35% ≤Ni ≤ 37%, 0,001% ≤ C ≤ 0,05% Mn ≤ 0,10% Si ≤ 0,15% Co ≤ 0,5% S < 0,002% P < 0,006% B ≤ 0,0005% Al+Mo+Cu+Cr ≤ 0,15%, 0,015% ≤ 2(V+Ti)+Nb + Zr + Ta + Hf ≤ 0,2%, 0,0025% ≤ N+O ≤ 0,015% éventuellement du calcium et/ou du magnésium en une teneur totale comprise entre 0,0001 et 0,005%, le reste étant constitué de fer et d'impuretés inévitables résultant de l'élaboration, ainsi qu'un procédé de fabrication d'une bande de cet alliage.

**WO 2004/063411 A1**

ALLIAGE FER-NICKEL A TRES FAIBLE COEFFICIENT DE DILATATION THERMIQUE POUR LA FABRICATION DE MASQUES D'OMBRE

La présente invention est relative à un alliage à base de fer et de nickel à très faible coefficient de dilatation, pouvant notamment être utilisé pour la fabrication de masques d'ombres pour tubes cathodiques de visualisation en couleur.

10 Afin d'éviter la déformation locale par dilatation thermique des masques d'ombre pour tubes cathodiques de visualisation en couleur, il est souhaitable d'utiliser pour leur fabrication un alliage ayant un coefficient de dilatation thermique le plus faible possible. C'est ainsi qu'on utilise, par exemple, un alliage FeNi contenant environ 36% de nickel et environ 0,3% de manganèse, 15 bien connu sous le nom d'Invar. Un tel alliage a un coefficient de dilatation thermique entre 20°C et 100°C de l'ordre de  $1 \times 10^{-6}/K$ .

Mais, ce coefficient de dilatation est encore trop élevé pour certaines applications, telles que l'application aux écrans plats, et on a proposé d'utiliser un alliage FeNi dont quelques % de nickel sont remplacés par du cobalt. Cet 20 alliage a l'avantage d'avoir un coefficient de dilatation thermique de l'ordre de  $0,4 \times 10^{-6}/K$ , ce qui conduit à un gain de 60%, mais il présente l'inconvénient de contenir du cobalt. En effet, les masques d'ombre sont des feuilles métalliques percées de trous très fins obtenus par gravure chimique, et le cobalt engendre une pollution gênante des bains de gravure chimique. En 25 outre, le cobalt est un élément très cher et il est souhaitable de réduire le plus possible sa teneur.

Aussi, on a proposé d'utiliser un alliage FeNi, à faible teneur en résiduels et en cobalt, contenant notamment moins de 0,1% de manganèse. Cet alliage a l'avantage d'une part de contenir peu ou pas de cobalt, et d'autre 30 part d'avoir un coefficient de dilatation thermique de l'ordre de  $0,8 \times 10^{-6}/K$ , plus faible que celui de l'alliage FeNi (Invar) classique. Cependant, le coefficient de dilatation est encore trop élevé, notamment pour les écrans plats de grande dimension ou à faible profondeur.

En outre, il est souhaitable d'utiliser des masques plus fins afin de diminuer leur coût de fabrication et pour améliorer la qualité et la précision des images. Or, les alliages de l'art antérieur ne présentent pas de caractéristiques mécaniques suffisantes pour permettre de diminuer 5 l'épaisseur des masques tout en conservant une résistance des masques aux déformations pouvant apparaître pendant les différentes étapes de transport et de manutention.

Le but de la présente invention est de remédier aux inconvénients des alliages de l'art antérieur en proposant un alliage utilisable notamment pour la 10 fabrication de masques d'ombre, contenant peu ou pas de cobalt, dont le coefficient de dilatation thermique est plus faible que celui des alliages FeNi connus et ayant une limite élastique sur état recuit maintenue voire même améliorée.

A cet effet, l'invention a pour premier objet un alliage dont la 15 composition chimique comprend, en poids :

$$35\% \leq \text{Ni} \leq 37\%$$

$$0,001\% \leq \text{C} \leq 0,05\%$$

$$\text{Mn} \leq 0,10\%$$

$$\text{Si} \leq 0,15\%$$

$$\text{Co} \leq 0,5\%$$

$$\text{S} < 0,002\%$$

$$\text{P} < 0,006\%$$

$$\text{B} \leq 0,0005\%$$

$$\text{Al+Mo+Cu+Cr} \leq 0,15\%$$

$$25 \quad 0,015\% \leq 2(\text{V+Ti})+\text{Nb} + \text{Zr} + \text{Ta} + \text{Hf} \leq 0,2\%$$

$$0,0025\% \leq \text{N+O} \leq 0,015\%$$

éventuellement du calcium et/ou du magnésium en une teneur totale comprise entre 0,0001 et 0,005%,

le reste étant constitué de fer et d'impuretés inévitables résultant de 30 l'élaboration.

Dans un mode de réalisation préféré, l'alliage présente en outre une teneur en niobium inférieure à 0,1%, voire inférieure à 0,07%.

Dans un autre mode de réalisation préféré, l'alliage présente une teneur en carbone supérieure à 0,0035%.

5 Dans un autre mode de réalisation préféré, l'alliage présente une taille de grains inférieure à 10, voire inférieure à 9 (selon G ASTM E 112).

Dans un autre mode de réalisation préféré, l'alliage a un coefficient de dilatation thermique entre 20°C et 100°C inférieur à  $0,70 \times 10^{-6}/K$ , et de préférence, inférieur à  $0,65 \times 10^{-6}/K$ . Dans tous les cas, le coefficient de dilatation obtenu est inférieur à  $0,75 \times 10^{-6}/K$ .

10 Dans un autre mode de réalisation préféré, l'alliage présente une limite conventionnelle d'élasticité à 0,2% sur état recuit supérieure à 250 MPa, de préférence supérieure à 280 MPa, et de façon plus particulièrement préférée, supérieure à 300 MPa, voire à 310 MPa.

15 Dans un autre mode de réalisation préféré, les teneurs en niobium et en carbone de la composition d'alliage sont telles que :

$$Nb \times C \leq 0,01.$$

Ce mode de réalisation permet d'améliorer la limite élastique de la nuance à l'état recuit par la formation de carbures de taille inférieure au micron.

20 Dans un autre mode de réalisation préféré, les teneurs en titane, niobium et en azote de la composition d'alliage sont telles que :

$$Ti \times N \leq 0,00006$$

$$Nb \times N \leq 0,001$$

25 Ce mode de réalisation permet d'éviter la présence d'une quantité trop importante de nitrides de titane et/ou de niobium, qui ont une taille de l'ordre de quelques centaines de nanomètre voire de quelques microns, et qui posent problème lors de la fabrication par gravure des masques d'ombre.

30 Dans un autre mode de réalisation, l'alliage contient des précipités à base de titane, et/ou de niobium, et/ou de vanadium, et/ou de tantale, et/ou de zirconium et/ou d'hafnium, dont la taille moyenne est inférieure ou égale à 100 nm, de préférence inférieure ou égale à 70 nm et de façon plus particulièrement préférée inférieure à 50 nm.

L'invention a pour second objet un procédé de fabrication d'une bande en alliage selon l'invention comprenant les étapes selon lesquelles :

- on lamine à chaud un demi-produit de cet alliage après réchauffage à une température supérieure à 850°C et inférieure à 1350°C, de telle sorte que la température de laminage soit supérieure à la température de remise en solution des précipités à base de titane et/ou de niobium, et/ou de vanadium et/ou de zirconium, et/ou de tantale et/ou d'hafnium et que la température de fin de laminage soit inférieure à la température de début de précipitation desdits précipités, afin d'obtenir une bande à chaud,
- on lamine à froid la bande à chaud en une ou plusieurs passes, pour obtenir une bande à froid avec éventuellement un ou plusieurs recuits intermédiaires entre deux passes.

Dans un premier mode de réalisation préféré, la température du ou des recuits intermédiaires effectués lors du laminage à froid est inférieure à la température de remise en solution desdits précipités.

Dans un second mode de réalisation préféré, la température du ou des recuits intermédiaires effectués lors du laminage à froid est supérieure à la température de remise en solution desdits précipités.

Ces deux modes de réalisation différents permettent de jouer sur la formation des précipités et sur la taille de grains. A titre indicatif et non limitatif, on obtient généralement une taille de grains supérieure à 7 pour le premier mode de réalisation, tandis qu'on obtient généralement des tailles de grains inférieures à 7,5 pour le second mode de réalisation.

Dans un autre mode de réalisation préféré, la température de fin de laminage à chaud est inférieure ou égale à 850°C, ce qui permet d'obtenir des grains plus fins.

L'invention a pour troisième objet l'utilisation de l'alliage décrit ci-dessus pour la fabrication de masques d'ombres pour tubes cathodiques de visualisation en couleur, pour la fabrication de masques d'ombres tendus dans la direction verticale ou horizontale pour des téléviseurs à écrans plats, pour la fabrication de cadres support de masques d'ombre, pour la fabrication de conteneurs de stockage cryogéniques, mais aussi pour la fabrication de grilles

de canons à électrons, grâce à sa très bonne aptitude à la découpe mécanique.

L'invention est basée sur le fait que les inventeurs ont constaté de façon 5 nouvelle et surprenante que la précipitation de composés formés à partir de titane, et/ou de niobium, et/ou de vanadium, et/ou de zirconium, et/ou de tantale, et/ou d'hafnium, d'une part, et de carbone, oxygène et/ou azote d'autre part, entraîne un abaissement sensible du coefficient de dilatation lorsque l'alliage possède une faible teneur en Si et Mn. L'analyse précise des 10 composés formés est délicate, mais on trouve notamment des carbures, des nitrides, des carbonitrides, des oxydes et/ou des oxynitrides des métaux mentionnés ci-dessus.

Sans vouloir être liés par une théorie, les inventeurs pensent que cet effet pourrait être dû au fait que ces différents composés ont pour la plupart une 15 structure cristalline de type cubique, et forment des précipités dont la taille est généralement de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres lorsqu'ils sont formés en phase solide. Ces précipités de petite taille précipitent dans la matrice et non aux joints de grains, comme c'est classiquement le cas.

Cet effet sur le coefficient de dilatation de l'alliage est en particulier visible 20 en figure 1, qui représente les variations de ce coefficient entre 20 et 100°C, en fonction de la somme des teneurs en oxygène et azote, pour un alliage dont la composition comprend du titane à des teneurs comprises entre 0,01 et 0,05 %, moins de 5 ppm de bore, moins de 5 ppm de soufre et pas d'aluminium. Le même effet est obtenu avec un alliage contenant du niobium 25 en remplacement total ou partiel du titane, dans les limites imposées par la revendication 1.

L'alliage selon l'invention contient, en % en poids :

- de 35% à 37% de nickel, et de préférence entre 35,5% et 36,5%, afin d'obtenir un faible coefficient de dilatation thermique entre 20°C et 30 100°C,
- de 0,001% à 0,05% de carbone pour former de fins précipités de carbures. La formation de précipités de carbures de tailles nanométrique a pour effet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer les propriétés mécaniques du produit. On limite sa teneur à

0,05% pour éviter la formation de grosses inclusions de carbures insolubles. On préfère que la teneur en carbone soit supérieure à 0,0035% afin d'avoir une fraction volumique de carbone suffisante pour obtenir des caractéristiques mécaniques améliorées. On préfère également maintenir la teneur en carbone à une valeur inférieure à 0,010%, voire inférieure à 0,007% pour limiter encore la taille des carbures formés.

- moins de 0,1% de manganèse, car cet élément augmente le coefficient de dilatation de l'alliage et doit être limité,
- moins de 0,15% de silicium, car cet élément augmente le coefficient de dilatation de l'alliage et doit être limité,
- moins de 0,5% de cobalt, afin de ne pas polluer les bains de gravure chimique des masques d'ombre,
- éventuellement de 0,0001 à 0,005% d'au moins un élément pris parmi le calcium et le magnésium afin de piéger le soufre qui existe toujours à titre d'impureté et ainsi assurer une bonne aptitude à la déformation à chaud,
- éventuellement du soufre en une teneur inférieure à 0,002% afin de ne pas détériorer l'aptitude à la transformation à chaud de l'alliage,
- éventuellement du phosphore en une teneur inférieure à 0,006% pour ne pas détériorer l'aptitude à la transformation à chaud de l'alliage,
- éventuellement du bore en une teneur inférieure à 0,0005%, et de préférence égale à 0% : en effet, les inventeurs ont constaté qu'en présence de bore les coefficients de dilatation thermiques augmentaient notablement,
- éventuellement de l'aluminium, du molybdène, du cuivre ou du chrome en une teneur totale inférieure à 0,15%, car ces éléments augmentent le coefficient de dilatation thermique de l'alliage.
- du titane, du vanadium du niobium, du tantale, du zirconium et/ou de l'hafnium dans des quantités telles que la somme  $2(V+Ti) + Nb + Ta + Zr + Hf$  soit comprise entre 0,015% et 0,2%, afin de pouvoir former des précipités à base de ces éléments, ces précipités présentant de préférence une taille moyenne inférieure à 100 nm, et de façon

préférée inférieure à 70 nm, et de façon plus particulièrement préférée inférieure à 50 nm. On préfère en outre que la teneur en niobium soit inférieure à 0,1%, voire à 0,07%, afin de diminuer encore le coefficient de dilatation ainsi que la taille des précipités.

5 - de l'oxygène et/ou de l'azote dans des quantités telles que la somme de leurs teneurs soit comprise entre 0,0025% et 0,015%, car les inventeurs ont constaté de façon nouvelle que la présence d'oxygène et/ou d'azote dans ces teneurs dans l'alliage permet de baisser le coefficient de dilatation lorsqu'il est associé à la présence de titane, et/ou de niobium 10 et/ou de vanadium, et/ou de tantale, et/ou de zirconium et/ou d'hafnium. On limite la somme de ces teneurs à 0,015% pour éviter la formation de gros oxydes ou nitrides.

- le reste de la composition est constitué de fer et d'impuretés résultant de l'élaboration.

15

L'alliage peut être élaboré par exemple au four à arc avec une phase d'affinage aux convertisseurs AOD ou VOD ; il peut également être élaboré au four à induction sous vide. Cette élaboration doit être conduite de façon à obtenir les teneurs en résiduels souhaitées.

20 L'alliage est ensuite coulé sous forme d'un demi-produit tel qu'un lingot, une billette ou une électrode de refusion. Il peut également être coulé directement sous forme de brame mince ou de bande mince d'épaisseur inférieure à 15 mm, et de préférence d'épaisseur comprise entre 8 et 12 mm.

25 Lorsque l'alliage est coulé sous forme d'électrode de refusion, celle-ci est refondue sous laitier électro-conducteur afin d'obtenir une meilleure homogénéité de la composition chimique et de la structure de solidification.

Le demi-produit, ou la bande mince obtenue par coulée directe, est ensuite laminé à chaud à une température supérieure à 850°C, et de préférence supérieure à 1150°C, mais inférieure à 1350°C pour obtenir une bande à 30 chaud d'épaisseur comprise, en général, entre 2 mm et 6 mm, et de préférence entre 3 et 5 mm, qui est laminée à froid en une ou plusieurs passes avec éventuellement des recuits au dessus de 800°C. La température de chauffage de la bande appliquée entre les étapes de laminage à chaud ou

de laminage à froid, pourra être choisie de manière à ce que les précipités d'oxydes, de carbures ou de nitrures puissent être éventuellement remis en solution. Des refroidissement rapides pourront également être appliqués pour maintenir en solution solide dans l'alliage ces éléments susceptibles de former 5 des précipités. Des traitements de précipitation à l'équilibre pourront alors être réalisés par des maintiens à des températures comprises entre 750°C et 1200°C (mais de préférence inférieures à 1050°C).

L'invention va maintenant être décrite de façon plus précise mais non limitative et illustrée par des exemples.

Essais

A titre d'exemple, on a élaboré les alliages repérés 1 à 16 selon l'invention et 17 à 23 à titre de comparaison dont la composition est décrite dans le tableau 1 suivant. Les compositions chimiques et les coefficients de dilatation  $\alpha$  entre 20 et 100°C, ont été mesurés sur des éprouvettes prélevées sur les bandes laminées à chaud. Chacune de ces éprouvettes a été recuite pendant 30 minutes à 950°C, et refroidie à l'air ambiant avant de réaliser les mesures de coefficient de dilatation thermique. Les résultats des essais sont rassemblés dans le tableau 2, dans lequel le coefficient de dilatation  $\alpha$  est exprimé en  $10^{-6}/K$ .

Les tests de gravure ont été réalisés sur des produits laminés à froid des coulées expérimentales, partiellement revêtus de résine photosensible. Les gravures ont été réalisées à 60°C avec une solution de  $FeCl_3$  ayant une densité de 45,5°Bé. La qualité des gravures a été évaluée par des mesures de régularité des contours découpés, ainsi que par la présence de défauts liés à la présence de particules.

Tableau 1

	N°	Ni	Mn	Si	Al	Co	C	S	N	O	Nb	V	Ti	B
	1	35,80	0,048	<0,007	0,009	0,011	0,003	0,0010	0,0036	0,0019	<0,005	<0,005	0,023	<0,0005
	2	35,84	0,044	<0,007	<0,005	0,010	0,003	0,0010	0,0016	0,0024	<0,005	<0,005	0,017	<0,0005
	3	36,08	0,027	0,021	<0,005	0,010	0,002	<0,0005	0,0023	0,0041	<0,005	<0,005	0,012	<0,0005
	4	36,13	0,027	0,011	<0,005	0,009	0,003	<0,0005	0,0020	0,0016	<0,005	<0,005	0,034	<0,0005
	5	36,08	0,029	0,053	<0,005	0,011	0,003	0,0005	0,0030	0,0024	<0,005	<0,005	0,024	<0,0005
	6	36,16	0,030	0,078	<0,005	0,010	0,003	0,0005	0,0031	0,0012	<0,005	<0,005	0,048	<0,0005
	7	36,09	0,031	0,020	0,044	0,009	0,003	<0,0005	0,0026	0,0013	<0,005	<0,005	0,022	<0,0005
	8	36,06	0,030	0,021	0,055	0,010	0,002	<0,0005	0,0028	0,0010	<0,005	<0,005	0,052	<0,0005
	9	36,10	0,040	0,045	0,008	0,050	0,004	0,0009	0,0023	0,0018	0,030	<0,005	0,016	<0,0005
	10	36,10	0,045	0,040	<0,005	0,048	0,004	0,0008	0,0030	0,0015	<0,005	0,020	0,010	<0,0005
	11	36,15	0,040	0,030	<0,005	0,050	0,004	0,0008	0,0032	0,0017	0,040	<0,005	0,005	<0,0005
	12	36,20	0,042	0,033	<0,005	0,035	0,003	0,0009	0,0030	0,0015	0,028	<0,005	0,015	<0,0005
	13	36,15	0,041	0,032	<0,005	0,050	0,003	0,0010	0,0026	0,0017	0,035	<0,005	0,009	<0,0005
	14	36,18	0,051	0,027	0,008	0,014	0,004	0,0009	0,0021	0,0012	0,060	<0,005	0,015	<0,0005
	15	36,0	0,06	0,03	<0,005	0,28	0,0044	0,0007	0,0031	0,0012	0,051	<0,005	<0,005	<0,0005
	16	36,1	0,03	0,025	0,006	0,05	0,0048	0,0005	0,0025	0,0015	0,055	<0,005	<0,005	<0,0005
	17	35,84	0,052	<0,007	0,013	<0,005	0,003	0,0008	0,0042	<0,001	<0,005	<0,005	0,013	0,0010
	18	35,83	0,053	0,011	0,019	0,011	0,006	0,0006	0,0034	0,0012	<0,005	<0,005	0,025	0,0024
	19	35,79	0,049	<0,007	0,038	0,012	0,002	0,0028	0,0021	<0,001	<0,005	<0,005	0,045	<0,0005
	20	36,00	0,071	0,076	<0,005	0,049	0,005	0,0007	0,0025	0,0012	<0,005	<0,005	<0,005	<0,0005
	21	35,95	0,042	0,021	<0,005	0,068	0,002	0,0029	0,0013	0,0012	0,051	<0,005	<0,005	<0,0005
	22	35,80	0,039	<0,007	0,006	<0,005	0,002	0,0005	0,0010	0,0013	0,009	0,012	0,080	<0,0005
	23	36,2	0,045	0,041	<0,005	0,050	0,002	0,0008	0,0003	<0,001	0,040	<0,005	0,007	<0,0005

Exemples suivants : inventions

Comparatifs

Tableau 2 :

N°	Limite d'élasticité conventionnelle à 0,2% (MPa) <sup>*1</sup>	Coefficient de dilatation thermique moyen entre 20 et 100°C	Qualité des gravures <sup>*2</sup>	Taille des grains <sup>*3</sup> (état recuit)
1	300	0,53	P	8
2	297	0,57	B	8
3	307	0,52	B	8,5
4	300	0,52	P	8
5	298	0,56	P	8
6	292	0,61	P	7,5
7	301	0,62	P	8,5
8	291	0,59	P	7,5
9	332	0,57	B	9,5
10	327	0,54	B	9
11	320	0,49	B	8,5
12	328	0,56	B	9,5
13	322	0,50	B	9
14	325	0,61	B	9
15	285	0,54	B	6,5
16	289	0,51	B	6,5
17	289	0,80	B	8,5
18	298	1,01	P	8,5
19	295	0,76	P	8,5
20	275	0,75	B	8
21	302	0,75	B	8,5
22	290	0,77	P	8,5
23	313	0,78	B	9

5

\*1 Valeurs mesurées après un traitement thermique de 15 minutes à 850°C.

\*2 B : gravures jugées bonnes - P : présence de défauts liés à la présence de particules.

\*3 Taille de grains mesurée selon G ASTM E 112, à plus ou moins 0,5 unités.

10

Au vu de ce tableau, on constate que toutes les bandes selon l'invention ont un coefficient de dilatation inférieur à  $0,70 \times 10^{-6}/K$  et même, inférieur à  $0,65 \times 10^{-6}/K$  dans la plupart des cas.

En revanche, les bandes données à titre de comparaison, ont des coefficients de dilatation sensiblement supérieurs à  $0,70 \times 10^{-6}/K$ .

Les contre exemples 17 et 18 montrent l'effet néfaste du bore sur le coefficient de dilatation. Les contre exemples 19 et 21 montrent l'influence 5 néfaste du soufre sur le coefficient de dilatation. Ces contre exemples montrent également l'importance des teneurs en oxygène et azote sur le coefficient de dilatation.

Le contre exemple 20 qui correspond à l'alliage FeNi à bas manganèse classique donne la référence montrant les avantages de l'invention. En effet, 10 en l'absence de composés permettant la formation de précipités en phase solide, les coefficients de dilatation mesurés sont plus importants.

Le contre exemple 21 montre l'effet néfaste du soufre sur le coefficient de dilatation.

Les contre exemples 22 et 23 montrent l'importance des teneurs en 15 azote et oxygène sur le coefficient de dilatation.

L'alliage selon l'invention peut également être utilisé pour la fabrication de cadres support de masques d'ombre. Cet alliage présente un bon comportement en gravure chimique lié à la faible présence contrôlée en résiduels de type C, S, N en solution solide, et de par ses faibles quantités 20 d'inclusions de tailles micrométriques.

## REVENDICATIONS

1. Alliage dont la composition chimique comprend, en poids :

35% ≤ Ni ≤ 37%

5 0,001% ≤ C ≤ 0,05%

Mn ≤ 0,10%

Si ≤ 0,15%

Co ≤ 0,5%

S < 0,002%

10 P < 0,006%

B ≤ 0,0005%

Al+Mo+Cu+Cr ≤ 0,15%

0,015% ≤ 2(V+Ti)+Nb + Zr + Ta + Hf ≤ 0,2%

0,0025% ≤ N+O ≤ 0,015%

15 éventuellement du calcium et/ou du magnésium en une teneur totale comprise entre 0,0001 et 0,005%,  
le reste étant constitué de fer et d'impuretés inévitables résultant de l'élaboration.

20 2. Alliage selon la revendication 1, caractérisé en outre en ce que sa teneur en niobium est inférieure à 0,1%.

3. Alliage selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en outre en ce que sa teneur en carbone est supérieure à 0,0035%.

4. Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que sa taille de grains est inférieure à 10 (selon G ASTM E112).

25 5. Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il présente un coefficient de dilatation thermique entre 20°C et 100°C inférieur à  $0,7 \times 10^{-6}/K$ .

30 6. Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que sa limite conventionnelle d'élasticité à 0,2% sur état recuit est supérieure à 280 MPa.

7. Alliage selon la revendication 6, caractérisé en outre en ce que sa limite conventionnelle d'élasticité à 0,2% sur état recuit est supérieure à 300 MPa.

8. Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en outre en ce que les teneurs en niobium et en carbone sont telles que :

$$\text{Nb} \times \text{C} \leq 0,01$$

9. Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en 5 outre en ce que les teneurs en titane, niobium et en azote de la composition d'alliage sont telles que :

$$\text{Ti} \times \text{N} \leq 0,00006$$

$$\text{Nb} \times \text{N} \leq 0,001$$

10 10. Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il contient des précipités à base de titane, et/ou de niobium, et/ou de vanadium, et/ou de tantalé, et/ou de zirconium et/ou d'hafnium, dont la taille moyenne est inférieure ou égale à 100 nm.

11. Procédé pour fabriquer une bande en alliage selon l'une quelconque des 15 revendications 1 à 10, comprenant les étapes selon lesquelles :

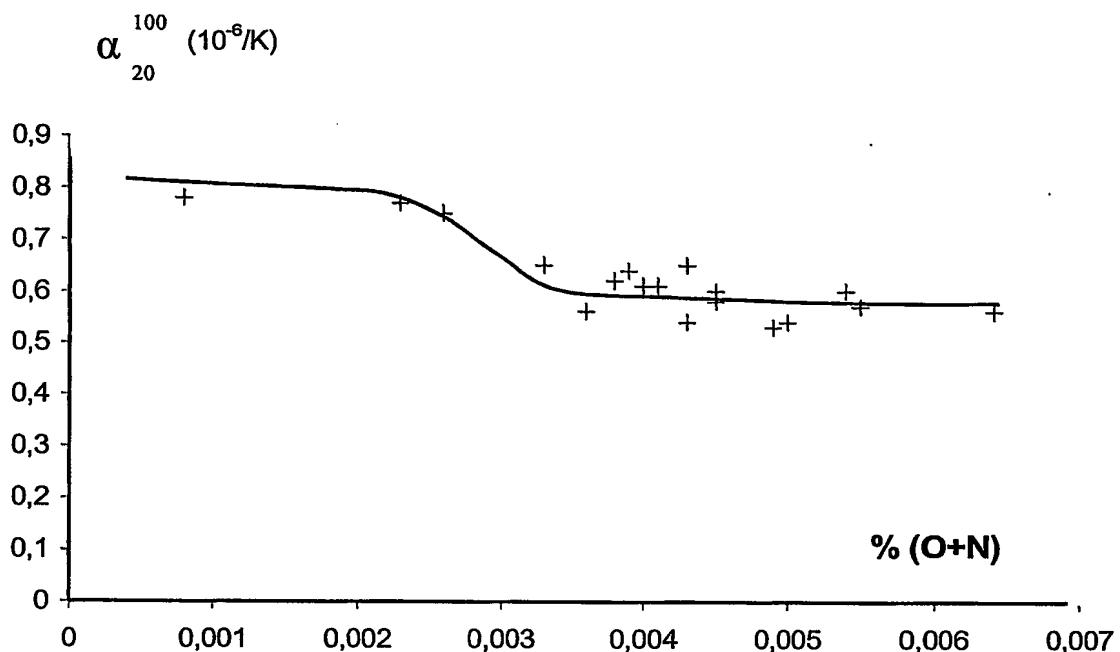
- on lamine à chaud un demi-produit dudit alliage après réchauffage à une température supérieure à 850°C et inférieure à 1350°C, de telle sorte que la température de laminage soit supérieure à la température de remise en solution des précipités à base de titane et/ou de niobium, et/ou de vanadium et/ou de zirconium, et/ou de tantalé et/ou d'hafnium et que la température de fin de laminage soit inférieure à la température de début de précipitation desdits précipités, afin d'obtenir une bande à chaud,

- on lamine à froid la bande à chaud en une ou plusieurs passes, pour 20 obtenir une bande à froid avec éventuellement un ou plusieurs recuits intermédiaires entre deux passes.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la température du ou des recuits intermédiaires effectués lors du laminage à froid est inférieure à la température de remise en solution desdits précipités.

30 13. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la température du ou des recuits intermédiaires effectués lors du laminage à froid est supérieure à la température de remise en solution desdits précipités.

14. Procédé selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que la température de fin de laminage à chaud est inférieure ou égale à 850°C.
15. Utilisation d'un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, pour la fabrication de masques d'ombres pour tubes cathodiques de 5 visualisation en couleur.
16. Utilisation d'un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 pour la fabrication de conteneurs de stockage cryogénique.
17. Utilisation d'un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, pour la fabrication de grilles de canons à électrons.
- 10 18. Utilisation d'un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, pour la fabrication de masques d'ombres tendus dans la direction verticale ou horizontale pour des téléviseurs à écrans plats.
19. Utilisation d'un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, pour la fabrication de cadres support de masques d'ombre.

**Figure unique**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP03/03785

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C22C38/08 C21D8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C22C C21D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 617 (C-1129), 15 November 1993 (1993-11-15) -& JP 05 186853 A (NIPPON YAKIN KOGYO CO LTD), 27 July 1993 (1993-07-27) abstract page 4; examples 2,3; table 1	1-10, 15-19
Y	US 2002/043314 A1 (ETO MASATOSHI) 18 April 2002 (2002-04-18) page 2, paragraph 16 page 3, paragraph 39 – paragraph 40 claims	11-14
Y	US 5 643 697 A (BAUDRY JACQUES ET AL) 1 July 1997 (1997-07-01) the whole document	11-14
A	----- -----	1-19
	----- -----	-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

23 April 2004

Date of mailing of the International search report

06/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Patton, G

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

international Application No  
PCT/FR 03/03785

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 713 923 A (IMPHY SA) 29 May 1996 (1996-05-29) the whole document -----	1-19
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 03, 30 March 2000 (2000-03-30) -& JP 11 342403 A (PACIFIC METALS CO LTD), 14 December 1999 (1999-12-14) abstract -----	1-19

## Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/03785

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
JP 05186853	A	27-07-1993	JP	3465171 B2		10-11-2003
US 2002043314	A1	18-04-2002	JP	2002069535 A		08-03-2002
US 5643697	A	01-07-1997	FR	2728724 A1		28-06-1996
			CN	1133896 A ,B		23-10-1996
			DE	69517577 D1		27-07-2000
			DE	69517577 T2		08-03-2001
			DK	719873 T3		23-10-2000
			EP	0719873 A1		03-07-1996
			JP	8333638 A		17-12-1996
			PL	312029 A1		08-07-1996
EP 0713923	A	29-05-1996	FR	2727131 A1		24-05-1996
			CN	1131702 A ,B		25-09-1996
			DE	69517575 D1		27-07-2000
			DE	69517575 T2		08-03-2001
			DK	713923 T3		09-10-2000
			EP	0713923 A1		29-05-1996
			JP	8209306 A		13-08-1996
			KR	227354 B1		01-11-1999
			PL	311448 A1		27-05-1996
			US	2001045246 A1		29-11-2001
JP 11342403	A	14-12-1999	JP	3398050 B2		21-04-2003

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Document International No  
PCT/FR 03/03785

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C22C38/08 C21D8/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C22C C21D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 617 (C-1129), 15 novembre 1993 (1993-11-15) -& JP 05 186853 A (NIPPON YAKIN KOGYO CO LTD), 27 juillet 1993 (1993-07-27) abrégué page 4; exemples 2,3; tableau 1	1-10, 15-19
Y	US 2002/043314 A1 (ETO MASATOSHI) 18 avril 2002 (2002-04-18) page 2, alinéa 16 page 3, alinéa 39 - alinéa 40 revendications	11-14
Y	US 5 643 697 A (BAUDRY JACQUES ET AL) 1 juillet 1997 (1997-07-01) 1e document en entier	11-14
A	US 5 643 697 A (BAUDRY JACQUES ET AL) 1 juillet 1997 (1997-07-01) 1e document en entier	1-19
		-/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 avril 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/05/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Patton, G

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De        de Internationale No  
PCT/FR 03/03785

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 713 923 A (IMPHY SA) 29 mai 1996 (1996-05-29) le document en entier -----	1-19
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 03, 30 mars 2000 (2000-03-30) -& JP 11 342403 A (PACIFIC METALS CO LTD), 14 décembre 1999 (1999-12-14) abrégé -----	1-19

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De Internationale No  
PCT/FR 03785

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
JP 05186853	A	27-07-1993	JP	3465171 B2		10-11-2003
US 2002043314	A1	18-04-2002	JP	2002069535 A		08-03-2002
US 5643697	A	01-07-1997	FR	2728724 A1		28-06-1996
			CN	1133896 A ,B		23-10-1996
			DE	69517577 D1		27-07-2000
			DE	69517577 T2		08-03-2001
			DK	719873 T3		23-10-2000
			EP	0719873 A1		03-07-1996
			JP	8333638 A		17-12-1996
			PL	312029 A1		08-07-1996
EP 0713923	A	29-05-1996	FR	2727131 A1		24-05-1996
			CN	1131702 A ,B		25-09-1996
			DE	69517575 D1		27-07-2000
			DE	69517575 T2		08-03-2001
			DK	713923 T3		09-10-2000
			EP	0713923 A1		29-05-1996
			JP	8209306 A		13-08-1996
			KR	227354 B1		01-11-1999
			PL	311448 A1		27-05-1996
			US	2001045246 A1		29-11-2001
JP 11342403	A	14-12-1999	JP	3398050 B2		21-04-2003